

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 21 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 6 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 1 2 1 6 1]

出 願 人 星 光 P M C 株 式 有 限 公 司
Applicant(s): ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト

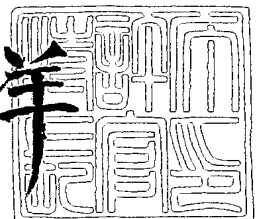
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 5 8 5 3 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 03F08
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D21H 21/10
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市八幡海岸通 1 7 番地 2 星光 P M C 株式会社内
 【氏名】 鈴木 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 2 - 3 - 3 7 星光 P M C 株式会社内
 【氏名】 伊藤 賢一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 2 - 3 - 3 7 星光 P M C 株式会社内
 【氏名】 日向 敏
【特許出願人】
 【識別番号】 000109635
 【氏名又は名称】 星光 P M C 株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 595123069
 【氏名又は名称】 ビーエーエスエフ アクチェンゲセルシャフト
【代理人】
 【識別番号】 100087594
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福村 直樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012069
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9803098

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記 (A) 成分と下記 (B) 成分とを含有し、かつ紙中灰分含有率が、3～40重量%であることを特徴とする填料含有紙。

(A) N-ビニルホルムアミドを少なくとも重合成分として有する重合物中の全ホルミル基の20～100%が加水分解されている重合物

(B) 二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウム

【請求項 2】

(A) 成分が水性媒体中で重合して得られる重合物であることを特徴とする請求項1に記載の填料含有紙。

【請求項 3】

建材用原紙、インディアペーパー、又は煙草用チップ原紙であることを特徴とする請求項1又は2に記載の填料含有紙。

【請求項 4】

請求項1又は2に記載の (A) 成分及び (B) 成分をパルプスラリーに、前記 (A) 成分のパルプスラリーに対する添加率が対パルプ固形分換算で0.0005%以上0.05%未満になるように、添加することを特徴とする填料含有紙の製造方法。

【請求項 5】

請求項1又は2に記載の (A) 成分及び (B) 成分をパルプスラリーに、請求項1又は2に記載の (A) 成分と (B) 成分の質量比が、固形分換算で (A) 成分／(B) 成分＝0.001／100～0.5／100の割合となるように、添加することを特徴とする前記請求項4に記載の填料含有紙の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 填料含有紙、及び填料含有紙の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、填料含有紙、及び填料含有紙の製造方法に関し、さらに詳しくは、二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウムからなる無機化合物が紙中に効率よく定着し、均一に分散することにより、不透明度、及び白色度等の良好な物性を有する填料含有紙、例えば建材用原紙、インディアペーパー、及び煙草用チップ原紙、並びにそれらの填料含有紙を効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

紙に求められる物性として、強度、サイズ度のみならず、不透明度、白色度といった光学特性がある。特に、化粧板原紙に代表される建材用紙には、これを基材に貼り合わせるため、基材部が透けて見えないように、不透明性が要求される。また、辞書等に使用されるインディアペーパーは、裏面から文字や図が透けて見えないことが重要である。煙草のフィルター部分に使用されるチップ原紙は、炎の存在下でも容易に発火しないように、多量の無機物を紙中に抄き込んでおく必要があるうえに、全面に印刷されることが少ない白色チップペーパーの場合、フィルター部の活性炭を含む部分が透けて見えないように不透明度が要求される。

【0 0 0 3】

また近年、書籍用紙やP P C用紙、及びコート紙といった一般の印刷筆記用紙においても、パルプの省資源の観点から紙の軽量化が進められてきた結果、不透明度が低下するという問題が発生しており、紙中の填料を効率良く高める方法が必要となっている。

【0 0 0 4】

紙の白色度、及び不透明度といった光学特性を向上させるために、従来より、炭酸カルシウム、二酸化チタンに代表される製紙用填料をパルプスラリーに添加して紙に抄きこむ方法が知られている。特に二酸化チタンは光散乱能が高く、紙に高不透明度を付与する目的で広く用いられている。しかしながら、二酸化チタンは他の製紙用填料と比較して、その粒子径が小さいために、抄紙機で抄造する際の歩留りが極めて低く、歩留りが低いので、抄紙機及びその他付帯装置への堆積、汚れが発生する。そのため、抄紙機を洗浄する頻度が増え、生産効率の低下を引き起こす。また、填料の堆積、汚れに起因する粕が紙に抄きこまれ、紙の品質低下等の問題点も生ずる。二酸化チタン以外の、軽質炭酸カルシウムに代表される填料を使用する場合においても、不透明度向上等の目的のために紙中の填料の比率を増やしたい場合、パルプスラリーに添加する填料の量を増やす必要があるが、それにより、未定着となって白水系に流出する填料も増加することになり、前記二酸化チタンと同様の問題を誘発する。

【0 0 0 5】

填料の歩留りを向上させるべく、従来より、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン系樹脂、ポリエチレンイミン系樹脂等の歩留り向上剤が使用されているが、填料の歩留りが不十分であり、歩留りを向上させるために歩留り剤の添加量を増やすと、填料を過度に凝集させるため、紙中における填料の分布が不均一となり、填料が紙中に十分に存在するにも関わらず、紙の不透明度が低いという結果を引き起こす。

【0 0 0 6】

N-ビニルホルムアミドを重合させた後、ホルミル基を加水分解したポリビニルアミン系重合体により、填料の歩留りを向上させる方法についても知られてはいるものの、その明細書においては填料としてクレーだけが具体的に例示され、二酸化チタンや炭酸カルシウムは例示されていない(特許文献1参照)、またN-ビニルホルムアミドを重合させた後、ホルミル基を加水分解したポリビニルアミン系重合体の二酸化チタンの歩留り向上効果を謳っている公知文献においては、前記重合体の添加量が高い上に、前記重合体の製造工程において、作業面、環境面から好ましくない有機溶媒を使用する必要があることが記され

ている(特許文献 2 参照)。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】特開昭 5 8 - 2 3 8 0 9 号公報

【0 0 0 8】

【特許文献 2】特開平 2 - 6 6 8 5 号公報 また、近年では、両性水溶性共重合体とアニオン性コロイダルシリカ及び／またはベントナイトとを用いる方法(特許文献 3 参照)や、特に二酸化チタンの歩留り向上を目的として、パルプスラリーに湿潤紙力剤、アルミン酸ソーダ、硫酸バンドを添加して抄紙する方法(特許文献 4 参照)、パルプスラリーにカルボキシメチルセルロース、硫酸アルミニウムを添加して抄紙する方法(特許文献 5 参照)等が開示されているが、未だ、少量の填料で効率良く、高い不透明度を達成するには至っていない。

【0 0 0 9】

【特許文献 3】日本特許第 3 2 1 8 5 5 7 号公報

【特許文献 4】特開平 8 - 2 4 6 3 8 9 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 8 9 9 9 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 0】

本発明は、このような従来の問題に鑑み、従来に比べ填料を過度に凝集させることなくパルプ繊維に効率よく定着させることにより、紙中の灰分含有率及び紙の不透明度を向上させ、優れた光学特性を紙に付与することのできる填料含有紙を提供することを目的とする。また、本発明は、抄造時の填料の使用量を削減することができ、未定着の填料に起因する抄紙機及び付帯設備の汚れを低減し、環境負荷の低減化と経済的効率化とを達成することのできる填料含有紙の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

本発明者は、前記課題を解決するために、検討を重ねた結果、(A) N-ビニルホルムアミドを少なくとも重合成分として有する重合物の加水分解物と(B)二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウムとを含有したパルプスラリーを抄紙することにより、前記課題を解決する紙を得ることが可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに到った。

【0 0 1 2】

すなわち、本発明の前記課題を解決するための第 1 の手段は、

(1) 下記(A)成分と下記(B)成分とを含有し、かつ紙中灰分含有率が、3～40重量%であることを特徴とする填料含有紙である。

(A) N-ビニルホルムアミドを少なくとも重合成分として有する重合物中の全ホルミル基の20～100%が加水分解されている重合物

(B) 二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウム

すなわち、本発明の前記課題を解決するための第 2 の手段は、

(A) 成分が水性媒体中で重合して得られる重合物であることを特徴とする前記(1)の填料含有紙である。

【0 0 1 3】

すなわち、本発明の前記課題を解決するための第 3 の手段は、

(3) 建材用原紙、インディアペーパー、又は煙草用チップ原紙であることを特徴とする前記(1)又は(2)の填料含有紙である。

【0 0 1 4】

すなわち、本発明の前記課題を解決するための第 4 の手段は、

前記(1)又は(2)に記載の(A)成分をパルプスラリーに、前記(A)成分のパルプスラリーに対する添加率が対パルプ固形分換算で0.0005%以上0.05%未満になるように、添加することを特徴とする填料含有紙の製造方法である。

【0015】

すなわち、本発明の前記課題を解決するための第5の手段は、前記(1)又は(2)に記載の(A)成分及び(B)成分をパルプスラリーに、前記(1)又は(2)に記載の(A)成分と(B)成分の質量比が、固形分換算で(A)成分/(B)成分=0.001/100~0.5/100の割合となるように、添加することを特徴とする前記(4)に記載の填料含有紙の製造方法である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、従来に比べ填料を過度に凝集させることなくパルプ繊維に効率よく定着させることにより、紙中灰分含有率及び紙の不透明度を向上させ、優れた光学特性を紙に付与することが可能である。しかも製造時の填料の使用量を削減することができ、未定着の填料に起因する抄紙機及び付帯設備の汚れを低減し、環境負荷の低減化と経済的効率化とを達成することのできるものであり、製紙工業分野の発展に寄与するところはきわめて多大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の填料含有紙は、特定の重合物である(A)成分と特定の無機化合物である(B)成分とを含有する。

【0019】

本発明における(A)成分は、N-ビニルホルムアミドを少なくとも重合成分として有する重合物中の全ホルミル基の20~100%が加水分解されている重合物である。

【0020】

少なくともN-ビニルホルムアミドを重合成分とする重合物としては、N-ビニルホルムアミドを重合して得られる単独重合物又はN-ビニルホルムアミドと、このN-ビニルホルムアミドと共重合し得るモノマーとを共重合して得られる共重合物(以下、前記単独重合物と前記共重合物とを総称して、単に「重合物」ということがある。)を挙げることができる。本発明においては、前記単独重合物と前記共重合物との混合物を用いることもできる。

【0021】

前記N-ビニルホルムアミドと共重合し得るモノマーとしては、例えば後述の、窒素原子を含む側鎖基を有するビニル化合物、飽和カルボン酸のビニルエステル又はプロペニルエステル、ノニオン性の(メタ)アリルモノマー、カチオン性窒素原子を含む側鎖基を有する(メタ)アリルモノマー、オレフィン類、エチレン性不飽和カルボン酸、前記のエチレン性不飽和カルボン酸のエステル又はアミド、ニトリル基を有するモノマー、スルホン酸基を有するモノマー、リン酸基を有するモノマー及びスチレン系モノマーなどを挙げることができる。

【0022】

前記窒素原子を含む側鎖基を有するビニル化合物としては、例えば、N-ビニルアセトアミド及びN-ビニルプロピオン酸アミドなどのN-ビニルカルボン酸アミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド及びN-エチル-N-ビニルアセトアミドなどのN-置換-N-ビニルカルボン酸アミド、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルラクタム、N-ビニル-N-メチルアミン及びN-ビニル-N-エチルアミンなどの、1~6個の炭素原子を有するアルキル基を窒素原子に結合してなるN-ビニル-N-アルキルアミン並びにN-ビニルイミダゾール、2-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-ビニル-4-メチルイミダゾール、N-ビニル-5-メチルイミダゾール、N-ビニル-2-エチルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリン、N-ビニル-2-メチルイミダゾリン、N-ビニル-2-エチルイミダゾリン、N-ビニルオキサゾール及びN-ビニルオキサゾリンなどのビニルヘテロ環化合物などを挙

げることができる。

【0023】

なお、N-ビニルイミダゾール及びN-ビニルイミダズリンは、遊離塩基の形態以外に、酸で中和した形態及び四級化された形態で使用することもできる。前記酸としては、例えば、塩酸、炭酸、硫酸及び硝酸などの鉱酸、並びにギ酸、酢酸、及びプロピオン酸などのカルボン酸及びスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。前記四級化は、メチルクロライド及びメチルブロマイドなどのアルキルハライド、ベンジルクロライド及びベンジルブロマイドなどのアラキルハライド、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸などのジアルキル硫酸、並びにエピクロロヒドリン及びエピブロモヒドリンなどのエピハロヒドリンで行うことができる。

【0024】

前記飽和カルボン酸のビニルエステルとしては、例えば、ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルブチレートなどを挙げることができ、飽和カルボン酸のプロペニルエステルとしては、例えば、プロペニルホルメート、プロペニルアセテート及びプロペニルプロピオネートなどを挙げることができる。

【0025】

前記ノニオン性の(メタ)アリルモノマーとしては、アリルアルコール、及びメタリルアルコールなどの(メタ)アリルアルコール、アリルクロライド、アリルブロマイド、メタリルクロライド及びメタリルブロマイドなどの(メタ)アリルハライド、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、メタリルメチルエーテル及びメタリルエチルエーテルなどの炭素数1～18個の、アルキル基をエーテル結合した(メタ)アリルエーテル、アリルホルメート、アリルアセテート、アリルプロピオネート、メタリルホルメート及びメタリルアセテートなどの、1～18個の炭素原子を有する飽和カルボン酸の(メタ)アリルエステルなどを挙げることができる。

【0026】

前記カチオン性窒素原子を含む側鎖基を有する(メタ)アリルモノマーとしては、例えば、アリルアミン及びメタリルアミンなどの(メタ)アリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチルアリルアミン、N-ステアリルアリルアミン、N-メチルメタリルアミン及びN-エチルメタリルアミンなどの、炭素数1～18個のアルキル基を窒素原子に結合するN-アルキル(メタ)アリルアミン、N, N-ジメチルアリルアミン、N, N-ジエチルアリルアミン、N, N-ジメチルメタリルアミン、N, N-ジエチルメタリルアミン、N-メチル-N-ステアリルメタリルアミン及びN, N-ジステアリルメタリルアミンなどの、炭素数1～18個のアルキル基を窒素原子に結合するN, N-ジアルキル(メタ)アリルアミン、N, N, N-トリメチルアリルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリメチルメタリルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチルメタリルアンモニウムクロライド、N-メチル-N, N-ジステアリルメタリルアンモニウムクロライド及びN, N-ジメチル-N-ステアリルメタリルアンモニウムクロライドなどの、炭素数1～18個のアルキル基を窒素原子に結合するN, N, N-トリアルキル(メタ)アリルアンモニウムハライド、ジアリルアミン及びジメタリルアミンなどのジ(メタ)アリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-エチルジアリルアミン、N-メチルジメタリルアミン、N-エチルジメタリルアミン及びN-ステアリルジメタリルアミンなどの、炭素数1～18個のアルキル基を窒素原子に結合するN-アルキルジ(メタ)アリルアミン、並びに、N, N-ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルジアリルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルジメタリルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルジメタリルアンモニウムクロライド及びN, N-ジステアリルジメタリルアンモニウムクロライドなどの、炭素数1～18個のアルキル基を窒素原子に結合するN, N-ジアルキルジ(メタ)アリルアンモニウムハライドなどを挙げることができる。

【0027】

なお、前記(メタ)アリルアミン、N-アルキル(メタ)アリルアミン、N, N-ジア

ルキル（メタ）ア릴アミン及びN-アルキルジ（メタ）ア릴アミンなどは、遊離塩基の形態以外に、酸で中和した形態及び四級化された形態でも使用することができる。前記酸としては、例えば、塩酸、炭酸、硫酸及び硝酸等の鉱酸、並びに、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸及びスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。前記四級化は、例えば、メチルクロライド及びメチルブロマイドなどのアルキルハライド、ベンジルクロライド及びベンジルブロマイドなどのアラルキルハライド、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸などのジアルキル硫酸並びにエピクロロヒドリン及びエピブロモヒドリンなどのエピハロヒドリンなどで行うことができる。

【0028】

前記オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、及びブタジエンなどを挙げることができる。

【0029】

前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、けい皮酸、ビニルエステル酸、2-（メタ）アクリルアミドグリコリック酸、 α ， β -不飽和トリカルボン酸、及び α ， β -不飽和テトラカルボン酸並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩などを挙げることができる。

【0030】

前記エチレン性不飽和カルボン酸のエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びステアarylアクリレートなどの、1～18個の炭素原子を有するアルキル基とエステル結合する（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシブチルアクリレート、2-メトキシブチルメタクリレート及び分子量500～10000のポリアルキレングリコールのアクリル酸モノエステルなどの、1つの水酸基がエステル化されているのみである（メタ）アクリル酸エステル、並びにジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート及びジエチルアミノブチルメタクリレートなどの、アミノアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルなどを挙げることができる。

【0031】

なお、アミノアルコールのカルボン酸エステルは、遊離塩基の形態以外に酸で中和した形態、及び四級化された形態でも使用されることができる。前記酸としては、例えば、塩酸、炭酸、硫酸及び硝酸等の鉱酸、並びに、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸及びスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。前記四級化は、例えば、メチルクロライド及びメチルブロマイドなどのアルキルハライド、ベンジルクロライド及びベンジルブロマイドなどのアラルキルハライド、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸などのジアルキル硫酸並びにエピクロロヒドリン及びエピブロモヒドリンなどのエピハロヒドリンなどで行うことができる。

【0032】

前記エチレン性不飽和カルボン酸のアミドとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド及びN-tert-ブチルアクリルアミドなどの、1～6個の炭素原子のアルキル基を有するモノエチレン性不飽和カルボン酸のN-アルキルモノアミド及びN-アルキルジアミド、並びにジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエ

チルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド及びジエチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのN, N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができる。

【0033】

前記N, N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、遊離塩基の形態以外に酸で中和した形態、及び四級化された形態でも使用されることができる。前記酸としては、例えば、塩酸、炭酸、硫酸及び硝酸等の鉱酸、並びに、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸及びスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。前記四級化は、例えば、メチルクロライド及びメチルブロマイドなどのアルキルハライド、ベンジルクロライド及びベンジルブロマイドなどのアラルキルハライド、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸などのジアルキル硫酸並びにエピクロロヒドリン及びエピブロモヒドリンなどのエピハロヒドリンなどで行うことができる。

【0034】

前記ニトリル基を有するモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及び2-メチレングルタロニトリルなどを挙げることができる。

【0035】

前記スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリル酸-3-スルホプロピルエステル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸スルホエチル、アクリル酸ヒドロキシエチルの硫酸エステル塩、及びアクリル酸ポリオキシアルキレンオキサイドの硫酸エステル、並びにこれらの酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩などを挙げることができる。

【0036】

前記リン酸基を有するモノマーとしては、ビニルホスホン酸、及びスチレンホスホン酸、並びにそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩などを挙げることができる。

【0037】

前記スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー及びビニルベンジルアミンなどを挙げることができる。なお、ビニルベンジルアミンは、遊離塩基の形態以外に酸で中和した形態、及び四級化された形態でも使用されることができる。前記酸としては、例えば、塩酸、炭酸、硫酸及び硝酸等の鉱酸、並びに、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸及びスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。前記四級化は、例えば、メチルクロライド及びメチルブロマイドなどのアルキルハライド、ベンジルクロライド及びベンジルブロマイドなどのアラルキルハライド、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸などのジアルキル硫酸並びにエピクロロヒドリン及びエピブロモヒドリンなどのエピハロヒドリンなどで行うことができる。

【0038】

前記N-ビニルホルムアミドの重合物を製造するにあたっては、アニオン重合、及びカチオン重合などのイオン重合方法、並びにラジカル重合方法のいずれの方法を用いてもよい。分子量を容易に制御できる点からラジカル重合方法(特許文献6を参照)を採用することが好ましい。

【0039】

【特許文献6】特開平11-322849号公報 また、前記N-ビニルホルムアミドの重合物を製造するにあたっては、水性媒体中で、溶液重合、及び乳化重合などの方法によって行うことができる。重合反応は一般的に不活性ガス気流下、通常、30~100℃の温度条件下で行われる。非水性媒体中で前記重合体を製造することも知られているが(特許文献7参照)、水性媒体中で製造した重合物を用いることは、作

業環境の観点及び非水性媒体の回収設備が不要であることから好ましい。

【0040】

【特許文献7】特開平2-6685号公報 溶液重合は、溶媒として水を用い、通常、単量体濃度5~60質量%の水溶液で重合するのが好ましい。また、乳化重合は、通常、単量体濃度20~60質量%の水性懸濁液と乳化剤とを用いて、水中油型の乳化状態で重合するのが好ましい。

【0041】

前記N-ビニルホルムアミドと、このN-ビニルホルムアミドと共重合し得るモノマーとの共重合物を製造するにあたっては、N-ビニルホルムアミドと、このN-ビニルホルムアミドと共重合し得るモノマーとをグラフト重合又はブロック共重合することにより、グラフトポリマー又はブロックポリマーとして製造することができる。

【0042】

前記共重合物は、N-ビニルホルムアミド90~1mol%及びこれと共重合し得るモノマー10~99mol%で、好ましくは、95~50mol%及び5~50mol%で共重合して製造することができる。

【0043】

前記重合物を製造するにあたり、重合反応、特にラジカル重合反応で使用するラジカル重合触媒としては、常用の重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過硫酸塩、過酸化物、臭素酸塩、過ホウ素酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩等を使用することができる。具体的には、アゾ系重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4'-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、及び4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)並びにその塩などを挙げるることができる。過硫酸塩としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムなどを挙げるることができる。過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキシド及びジ-tert-ブチルパーオキシドなどを挙げるることができる。臭素酸塩としては、臭素酸ナトリウム及び臭素酸カリウムなどを挙げるることができる。過ホウ素酸塩としては、過ホウ素酸ナトリウム及び過ホウ素酸アンモニウムなどを挙げるることができる。過炭酸塩としては、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム及び過炭酸アンモニウムなどを挙げるることができる。過リン酸塩としては、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム及び過リン酸アンモニウムなどを挙げるることができる。

【0044】

これら重合開始剤は、単独で使用してもよく、二種以上組み合わせて使用してもよい。特に好ましい開始剤としては、2, 2'-アゾビス-4-アミジノプロパンの塩酸塩及び酢酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸のナトリウム塩、アゾビス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジンの塩酸塩及び硫酸塩を挙げるることができる。

【0045】

また、過酸化物系の重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウムなどの亜硫酸水素塩、メタ重亜硫酸ナトリウムなどのメタ重亜硫酸塩、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどの有機アミン、又はアルドースなどの還元糖などの還元剤と併用して、レドックス系重合開始剤として使用することもでき、これらの還元剤は、単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0046】

重合は、重合開始剤をモノマー溶液に添加することにより開始する。ただし、未反応のモノマーの低減を目的として、重合開始剤の一部を重合途中に追添加してもよく、重合開始剤を滴下法に代表されるような手法により、連続的に添加してもよい。また、放射線、電子線又は紫外線を照射する方法を用いることもできる。これらの手法は単独で使用してもよく、二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0047】

重合に際しては、必要に応じて連鎖移動剤を適宜、使用することができる。この連鎖移動剤としては、分子内に1個ないし複数個の水酸基を有する化合物、分子内に1個ないし複数個のメルカプト基を有する化合物、分子内に1個又は複数個の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物、ジブチルパーオキサイドなどの過酸化物、及び次亜リン酸などを挙げることができる。連鎖移動剤は、単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0048】

また、重合に際しては、必要に応じて架橋剤を適宜、添加することができる。この架橋剤としては、2つの不飽和結合を持つ、ジ(メタ)アクリレート類、ビス(メタ)アクリルアミド類及びジビニルエステル類などの2官能性重合性ビニルモノマー、ビニル基と連鎖移動が発生する官能基とを持つことで架橋作用を持つモノマー、ビニル基と反応性基とを持つことで架橋作用を持つモノマー、3つの不飽和結合を持つ3官能性重合性ビニルモノマー、4つの不飽和結合を持つ4官能性重合性ビニルモノマー、水溶性アジリジニル化合物、水溶性多官能エポキシ化合物並びにシリコン系化合物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0049】

また、N-ビニルホルムアミドの重合又は、N-ビニルホルムアミドとこれと共重合可能なモノマーとの共重合は、本発明の目的を損なわない程度で、酸化澱粉、カチオン化澱粉、両性澱粉及び酵素変性澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、キトサン及びガム類等の水溶性高分子の存在下で、行うこともできる。

【0050】

本発明における(A)成分は、少なくともN-ビニルホルムアミドを重合成分とする重合物中のホルミル基を加水分解して得られる。加水分解は、酸性加水分解方法、塩基性加水分解方法、水を含むアルコールなどの親水性溶媒中で酸性加水分解する方法、及び酸性条件下での加アルコール分解する方法などの公知の加水分解方法を用いることができ、溶液状又は脱水もしくは乾燥して粉末状とした後、加水分解することにもできる。これら加水分解方法の中でも、酸性又は塩基性加水分解方法が好ましい。

【0051】

酸性加水分解に使用される変性剤としては、例えば、塩酸、臭素酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸及びメタンスルホン酸などの強酸として作用する化合物であれば、いずれをも使用することができるが、加水分解物が水に溶解し易くするためには、1価の酸が好ましい。

【0052】

また、塩基性加水分解に使用される変性剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム及び第4級アンモニウムハイドロオキサイドなどの強塩基として作用する化合物であれば、いずれをも使用することができる。

【0053】

加アルコール分解の場合に用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びブタノールなどの炭素数1~4のアルコールが挙げられるが、好ましくは、メタノールである。

【0054】

加水分解に使用される変性剤の使用量は、前記重合物中のホルミル基に対して、通常0.2~5倍モルの範囲で、重合物中のホルミル基の加水分解率が20~100モル%にな

るように目的とする変性率に応じて適宜、決定される。加水分解を行う際、反応温度は、通常 30～110℃で、反応時間は、通常 0.1～24 時間である。

【0055】

少なくとも N-ビニルホルムアミドを重合成分とする重合物におけるホルミル基の加水分解率は、重合物中の全ホルミル基に対して 20%～100%であり、50～100%が好ましい。加水分解率が低すぎると、填料の定着効果及び紙の不透明度向上効果が不十分になる。

【0056】

加水分解を行う際、不純物によって起きるゲル化を防止する目的で、任意に塩酸ヒドロキシルアミン及び硫酸ヒドロキシルアミン等のゲル化防止剤を加えて変性を行ってもよい。また変性前にゲル化防止剤で処理を行った後、加水分解を行うこともできる。加水分解は、水もしくは水とメタノールなどの極性溶媒との混合溶媒を用いた均一溶液又は少なくとも水を含む極性溶媒とヘキサン、及びトルエンなどの非極性溶媒とからなる不均一溶液で行うことができる。

【0057】

前記重合操作及び誘導体調製操作により、少なくとも N-ビニルホルムアミドを重合成分とする重合物及び／又はその誘導体の溶液の固形分濃度は、通常は、3～40 質量%である。また、前記重合物溶液及び／又はその誘導体溶液の粘度は、25℃におけるブルックフィールド回転粘度計によると、通常は、10 万 mPa・s 以下、好ましくは 2 万 mPa・s 以下である。本発明においては、前記重合物及び／又はその誘導体の溶液をそのまま利用して定着剤として用いることができる。

【0058】

本発明の (B) 成分は、二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウムである。また別の表現をすると、本発明の (B) 成分は、二酸化チタン、軽質炭酸カルシウム、及び重質炭酸カルシウムよりなる群から選択される少なくとも一種の無機化合物である。この発明においては、填料含有紙の灰分含有率が 3～40 重量%になる範囲で、前記 (B) 成分とともに、通常紙の填料として使用される無機化合物、例えば、カオリン、タルク、クレー、ホワイトカーボン、水酸化アルミニウム等を使用することができる。また、上記範囲内になれば、古紙由来の填料が混入していても何ら差し支えはない。

【0059】

本発明で使用される二酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型のいずれを用いても構わない。また、アルミナやシリカでコーティングされたものを用いることも可能である。通常、二酸化チタンを抄紙系に添加する場合には、水に分散させたスラリー状態で使用されることが多く、その際二酸化チタンを均一に分散させておくためにポリアクリル酸ソーダ等の分散剤が使用されるが、分散剤を使用しているもののみならず分散剤を使用していないものも本発明に使用できる。

【0060】

本発明で使用される炭酸カルシウムとしては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム等がある。軽質炭酸カルシウムとしては、石灰乳に炭酸ガスを反応させる等の製法で得ることができ、重質炭酸カルシウムとしては結晶質石灰石や大理石等を粉砕して得ることができる。通常、炭酸カルシウムも抄紙系に添加する場合には、水に分散させたスラリー状態で使用されることが多く、その際いずれの炭酸カルシウムも均一に分散させておくためにポリアクリル酸ソーダ等の分散剤が使用される場合があるが、分散剤を使用しているもののみならず分散剤を使用していないものも本発明に使用できる。

【0061】

本発明の紙の原料として用いるパルプとしては、特に限定するものではないが、建材用紙、インディアペーパー、チップ原紙の製造に使用されるパルプが好ましい。例えば、クラフトパルプ、サルファイトパルプなどの晒し又は未晒し化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプなどの晒し又は未晒し高収率パルプ、さらに、新聞古紙、雑誌古紙、及び段ボール古紙などの古紙パルプを含有す

るパルプなどを挙げることができる。前記木材パルプ以外に、藁やケナフなどの非木材を原料とするパルプを使用してもよい。また、前記パルプとポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、及びポリビニルアルコールなどの合成繊維との混合物であってもよい。

【0062】

(A) 成分及び (B) 成分は、抄紙工程のドライヤーパートよりも前にパルプスラリーに添加することが可能であり、その添加方法に特に制限はないが、ウェットウェブ形成前のパルプスラリーに添加することが好ましい。(A) 成分及び (B) 成分をパルプスラリーに添加する順序にも制限はなく、両者を同じ場所でパルプスラリーに添加してもよく、パルプスラリーへ添加する直前に両者を予め混合して添加してもよい。また、いずれか一方を他方の前にパルプスラリーに添加してもよい。

【0063】

(A) 成分及び (B) 成分とをウェットウェブ形成前のパルプスラリーに添加する場合、同時に、又はその前後に、他の薬品を添加してもよい。この薬剤に特に制限はなく、凝結剤、乾燥紙力剤、湿潤紙力剤、サイズ剤、(B) 成分以外の填料、歩留り向上剤、及び濾水性向上剤などを挙げることができ、各々の紙種に要求される物性を発現するために、又は操業性向上のために、必要に応じて使用してもよい。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0064】

凝結剤としては、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、アミンとエピハロヒドリンとの反応物などが挙げられる。乾燥紙力剤としては、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、カチオン化澱粉、及び両性澱粉などが挙げられる。湿潤紙力剤としては、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、及び尿素ホルムアルデヒド樹脂などを挙げることができる。

【0065】

また、サイズ剤としては、脂肪酸石鹼、溶液ロジン、酸性ロジンエマルション、中性ロジンエマルション、アルケニルコハク酸無水物のエマルションや加水分解物の塩、2-オキセタノンのエマルション、パラフィンワックスのエマルション、カルボン酸と多価アミンとの反応により得られるカチオン性サイズ剤、脂肪族オキシ酸と脂肪族アミン又は脂肪族アルコールとの反応物のエマルション、及びカチオン性スチレン系サイズ剤などを挙げることができる。

【0066】

歩留り向上剤としては、アニオン性高分子ポリアクリルアミド、カチオン性高分子ポリアクリルアミド、両性高分子ポリアクリルアミド、シリカゾル、及びベントナイトなどを挙げることができる。

【0067】

また、濾水性向上剤としては、ポリエチレンイミン、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド及び両性ポリアクリルアミドなどを挙げることができ、他の薬品としては、硫酸バンド及びポリアルミニウムクロライドなどのアルミニウム化合物、染料、消泡剤又は pH 調整剤などを挙げることができる。

【0068】

(A) 成分及び (B) 成分のパルプスラリーへの添加率は、紙中灰分含有量が 3 ~ 40 重量%になるように調節できればよい。

【0069】

(A) 成分のパルプスラリーへの添加率は、原料パルプの乾燥質量に対して、通常は 0.0005% 以上 0.05% 未満、好ましくは 0.001% 以上 0.04% 以下である。

(A) 成分の添加率 0.0005% 未満であると、填料の歩留り向上効果及び不透明度の向上効果が不十分な場合があり、逆に (A) 成分の添加率が 0.05% 以上であると、填料の歩留り向上効果は優れるものの、パルプ繊維や填料を過度に凝集させて、紙の地合いの悪

化や、不透明度向上効果が不十分である等、紙の品質を低下させる場合がある。

【0070】

(B) 成分のパルプスラリーへの添加率は、紙中灰分含有量が3～40重量%となるように添加すればよく、特に制限はないが、通常、パルプスラリーへの添加率は、3～100重量%である。なお、(B) 成分の添加率は、実際の紙の抄造において紙の原料の一部もしくは全量が古紙や損紙中に含まれる(B) 成分を利用することもあり、それらの原料中に含まれる填料の変動により、紙中灰分含有量を調節することもあるために添加する(B) 成分の量も変動する。

【0071】

(A) 成分と(B) 成分の重量比は固形分換算で、(A) 成分/(B) 成分=0.001/100～0.5/100の割合であることが好ましく、さらに好ましくは(A) 成分/(B) 成分=0.01/100～0.3/100の割合である。(A) 成分/(B) 成分の重量比が0.001未満であると、填料の歩留向上効果及び不透明度の向上効果が不十分な場合があり、逆に(A) 成分/(B) 成分の重量比が0.5を越えると、填料の歩留向上効果は優れるものの、パルプ繊維や填料を過度に凝集させて、紙の地合いの悪化や、不透明度向上効果が不十分である等、紙の品質を低下させる場合がある。

【実施例】

【0072】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。紙の製造例として以下の3条件を例示したが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。なお、「%」とあるのは、特に断りのない限り質量%である。

紙の製造例1 酸性条件における二酸化チタン含有紙

紙の製造例2 中性条件における二酸化チタン含有紙

紙の製造例3 中性条件における炭酸カルシウム含有紙

(A) 成分の製造例1)

攪拌機、温度計及び窒素雰囲気下における操作のための装置を備えた2L容量のフラスコ中で、水385gにN-ビニルホルムアミド80g(1125mmol)を溶解した。これに2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.65g(2.4mmol)を混合し、窒素を導入することにより酸素を排除して、反応混合物を1時間以内に55℃に加熱した。この温度を5時間保持した後、変化率を高めるために、さらに60℃にて30分加熱して変化率を100%とした。こうして得られた粘稠な重合体溶液に、次いで、36%塩酸水溶液114.5g(1129.4mmol)を混合し、90℃に2時間加熱し、加水分解した。得られたカチオン性樹脂である重合体水溶液Iの重合体固形分濃度は8.6%であった。重合体水溶液の粘度は1100mPa・s(ブルックフィールド粘度、25℃)であり、ホルミル基の95%が加水分解されたことを¹H-NMRにより確認した。

【0073】

(A) 成分の製造例2)

(A) 成分の製造例1において用いた36%塩酸水溶液114.5g(1129.4mmol)に代えて、36%塩酸水溶液68.5g(676mmol)を混合した以外は、実施例1と同様に反応を行い、重合体水溶液中の重合体固形分濃度12.0%、粘度1400mPa・s(ブルックフィールド粘度、25℃)、ホルミル基の60%が加水分解(¹H-NMRにより確認)されたカチオン性樹脂である重合体水溶液IIを得た。

【0074】

(A) 成分の製造例3)

(A) 成分の製造例1において用いた36%塩酸水溶液114.5g(1129.4mmol)に代えて、36%塩酸水溶液34.25g(338mmol)を混合した以外は、(A) 成分の製造例1と同様に反応を行い、重合体水溶液中の重合体固形分濃度14.1%、粘度2400mPa・s(ブルックフィールド粘度、25℃)、ホルミル基の30%が加水分解(¹H-NMRにより確認)されたカチオン性樹脂である重合体水溶液III

を得た。

【0075】

実施例1（紙の製造例1）

2. 4%のパルプスラリー（LBKP/NBKP=9/1、カナディアンスタンダードフリーネス400）に、パルプ絶乾質量に対する固形分質量比で硫酸バンド1.5%、市販のカチオン化澱粉1.0%、及びロジンエマルジョン型サイズ剤（星光PMC株式会社製、商品名「AL1208」）0.3%を順次加えた。これを攪拌した後、パルプスラリーを清水により0.5%に希釈し、アナターゼ型二酸化チタン20%及び（A）成分の合成例1で得られたカチオン性樹脂である重合水溶液Iを重合物固形分換算で0.012%、続いて、カチオン性ポリアクリルアミド系高分子歩留り剤0.01%をパルプスラリーに添加した。このパルプスラリーの一部を分取して（B）成分の定着試験を行った。

【0076】

定着試験は、タッピ・ペーパーメーカーズ・カンファレンス（1985年）の第171頁に記載されているモディファイド・ダイナミック・ドレナージ・テスターと同様の装置（直径7.5cmのジャーにパルプスラリーを注ぎ、600rpmの回転速度における攪拌下において、マットを形成しないように下部から空気を送り、攪拌及び送気を停止すると同時に濾過する構造を有する。）を用いて、パルプスラリー500mlを100メッシュの金網で濾過し、濾液100mlを採取し、620nmにおける光透過率（%）を測定した。この光透過率の値が高いほど、濾液が透明であることを示し、微細繊維や填料が濾液に流出せず、紙に定着していることを示している。特に光散乱能の高い（B）成分を用いた本発明においては、濾液の光透過率が、濾液中に含まれる（B）成分の量の指標とすることができると、考えられる。

【0077】

残りのパルプスラリーを用いてノーブルアンドウッド社製手抄き装置により抄紙し、坪量40g/m²の湿紙を得た。このときの抄紙pHは4.5であった。この湿紙をプレスし、次いで、ドラムドライヤーで100℃、80秒間乾燥した。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、坪量、紙中灰分含有率及び不透明度を測定した。結果を表1に示す。

【0078】

なお、JIS P 8124「紙及び板紙—坪量測定方法」に従って坪量を、JIS P 8251「紙、板紙及びパルプ—灰分試験方法」に従って紙中灰分含有率を、JIS P 8149「紙及び板紙—不透明度試験方法（紙の裏当て）—拡散照明法」に従って不透明度を測定した。以下の実施例、比較例においても同様に測定した。

【0079】

実施例2、3

重合水溶液Iを表1に示すカチオン性樹脂及び添加量とする以外は実施例1と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表1に示す。

【0080】

実施例4

二酸化チタンの添加する場所を硫酸バンドの前に変更した以外は、実施例2と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表1に示す。

【0081】

実施例5

重合水溶液Iを表1に示すカチオン性樹脂に代えた外は、前記実施例4と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表1に示す。

【0082】

比較例1

重合水溶液Iを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表1に示す。

【0083】

比較例 2

重合物水溶液Iを添加しなかったこと以外は、実施例 4 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 1 に示す。

【0084】

比較例 3、4

重合物水溶液Iの代わりにポリエチレンイミンを表 1 に示す添加量で添加した以外は、実施例 1 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 1 に示す。

【0085】

比較例 5

重合物水溶液Iの代わりにカチオン性ポリアクリルアミド系高分子歩留り剤の添加量を表 1 に示す添加量で添加した以外は、実施例 1 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 1 に示す。

【0086】

比較例 6

重合物水溶液Iの代わりにポリエチレンイミンを表 1 に示す添加量で添加した以外は、実施例 4 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 1 に示す。

【0087】

【表 1】

	カチオン性樹脂	添加量 (%)	紙中灰分量 (%)	不透明度 (%)	定着試験濾 液光透過率 (%)
実施例 1	重合物水溶液 I	0.012	8.5	81.5	29.7
実施例 2	重合物水溶液 I	0.024	8.7	81.6	33.8
実施例 3	重合物水溶液II	0.024	8.4	82.0	29.0
実施例 4	重合物水溶液 I	0.024	9.0	82.2	29.8
実施例 5	重合物水溶液II	0.024	8.8	82.0	29.5
比較例 1	—	—	7.5	80.9	18.4
比較例 2	—	—	7.6	79.6	14.9
比較例 3	PEI	0.0125	7.5	80.3	18.9
比較例 4	PEI	0.025	7.2	79.8	19.8
比較例 5	高分子歩留り剤	0.01	8.2	81.2	19.1
比較例 6	PEI	0.05	8.2	80.9	20.6

【0088】

PEI：ポリエチレンイミン

高分子歩留り剤：カチオン性ポリアクリルアミド系高分子歩留り剤

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明を用いれば、二酸化チタンの歩留り向上効果により、従来より使用されているポリエチレンイミン（比較例 3、4、6）及びカチオン性ポリアクリルアミド系高分子歩留り剤の添加量を増やしたもの（比較例 5）よりも優れた二酸化チタンの定着効果が得られる。すなわち、本発明により、未定着の二酸化チタンの抄紙系内への蓄積が低減され、抄紙機や付帯設備の汚れが抑制される。

【0089】

実施例 6（紙の製造例 2）

2.4%のパルプスラリー（LBKP/NBKP=9/1、カナディアンスタンダードフリーネス 440）に、パルプ絶乾質量に対する固形分質量比でポリアミドポリアミンエ

ビクロロヒドリン樹脂(星光PMC株式会社製、商品名「WS4020」)2%、(A)成分の合成例1で得られたカチオン性樹脂である重合水溶液Iを重合物固形分換算で0.024%、ルチル型二酸化チタン100%、硫酸バンド1%、及びアルミン酸ナトリウム0.9%を順次加えた。これを攪拌した後、パルプスラリーを清水により0.5%に希釈した。このパルプスラリーをノーブルアンドウッド社製手抄き装置により抄紙し、坪量80g/m²の湿紙を得た。このときの抄紙pHは7.2であった。この湿紙をプレスし、次いで、ドラムドライヤーで100℃、80秒間乾燥した。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、坪量、紙中灰分含有率及び不透明度を測定した。結果を表2に示す。

【0090】

実施例7

重合水溶液Iの添加量を表2に示す添加量で添加した以外は、実施例6と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表2に示す。

【0091】

実施例8

重合水溶液Iの添加する場所を、パルプスラリーを清水により0.5%に希釈した後に変更した以外は、実施例6と同様の操作を行った。

【0092】

実施例9、10

重合水溶液Iを表2に示すカチオン性樹脂及び添加量とする以外は実施例8と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表2に示す。

【0093】

比較例7

重合水溶液Iを添加しなかったこと以外は、実施例6と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表2に示す。

【0094】

比較例8

重合水溶液Iの代わりに、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂にした以外は、実施例7と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表2に示す。

【0095】

【表2】

	カチオン性樹脂	添加量 (%)	紙中灰分量 (%)	不透明度 (%)
実施例6	重合水溶液I	0.024	29.7	96.5
実施例7	重合水溶液I	0.036	30.6	96.7
実施例8	重合水溶液I	0.024	31.8	96.6
実施例9	重合水溶液I	0.036	32.7	96.7
実施例10	重合水溶液II	0.024	32.1	96.7
比較例7	—	—	27.4	95.7
比較例8	PAE	0.036	27.6	95.8

【0096】

PAE：ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂

表2に示す結果から、本発明を用いれば、二酸化チタンの歩留り向上効果により従来より使用されているポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂(比較例8)よりも灰分含有量、不透明度の高い紙を得ることができ、建材用原紙に分類される化粧板原紙に適していることがわかる。

【0097】

実施例11(紙の製造例3)

2.4%のパルプスラリー(LBKP/NBKP=9/1、カナディアンスタンダード

フリーネス 250) に、パルプ絶乾質量に対する固形分質量比で市販のカチオン化澱粉 0.5%、AKD サイズ剤 (星光PMC 株式会社製、商品名「AD1602」) 0.3%、及び軽質炭酸カルシウム 35% を順次加えた。これを攪拌した後、パルプスラリーを清水により 0.5% に希釈した。このパルプスラリーに、(A) 成分の合成例 1 で得られたカチオン性樹脂である重合物水溶液 I を重合物固形分換算で 0.0006% 添加した。このパルプスラリーをノーブルアンドウッド社製手抄き装置により抄紙し、坪量 35 g/m^2 の湿紙を得た。このときの抄紙 pH は 8.0 であった。この湿紙をプレスし、次いで、ドラムドライヤーで 100°C 、80 秒間乾燥した。得られた手抄き紙を 23°C 、RH 50% の条件下で 24 時間調湿した後、坪量、紙中灰分含有率及び不透明度を測定した。これらの結果を表 3 に示す。

【0098】

実施例 12 ~ 17

重合物水溶液 I を表 3 に示すカチオン性樹脂及び添加量とする以外は実施例 11 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 3 に示す。

【0099】

比較例 9

重合物水溶液 I を添加しなかった以外は、実施例 11 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 3 に示す。

【0100】

比較例 10 ~ 11

重合物水溶液 I に代えてポリエチレンイミン (PEI) を、表 3 に示す量を添加した以外は実施例 11 と同様にして、得られた手抄き紙を測定した結果を表 3 に示す。

【0101】

【表 3】

	カチオン性樹脂	添加量 (%)	紙中灰分量 (%)	不透明度 (%)
実施例 11	重合物水溶液 I	0.0006	15.6	87.6
実施例 12	重合物水溶液 I	0.0012	16.1	86.1
実施例 13	重合物水溶液 I	0.0024	17.3	87.8
実施例 14	重合物水溶液 II	0.0012	15.6	88.8
実施例 15	重合物水溶液 II	0.0024	16.9	89.6
実施例 16	重合物水溶液 III	0.0012	15.8	88.4
実施例 17	重合物水溶液 III	0.0024	16.6	87.7
比較例 9	—	—	14.7	84.2
比較例 10	PEI	0.0013	14.5	85.5
比較例 11	PEI	0.0025	15.1	85.5

【0102】

PEI : ポリエチレンイミン

表 3 に示す結果から、本発明を用いれば、炭酸カルシウムの歩留り向上効果により従来より使用されているポリエチレンイミン (比較例 10、11) の添加量を増やしたものよりも灰分含有量、不透明度の高い紙を得ることができ、煙草用チップ原紙やインディアペ

ーパーの他、一般の書籍用紙、PPC、コート原紙などに適していることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来に比べ填料を凝集させることなくパルプ繊維に効率よく定着させることにより、紙中の灰分含有率および紙の不透明度を向上させ、優れた光学特性を紙に付与することのできる填料含有紙を提供すること、及び、抄造時の填料の使用量を削減することができ、未定着の填料に起因する抄紙機および付帯設備の汚れを低減し、環境負荷の低減化と経済的効率化とを達成することのできる填料含有紙の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) N-ビニルホルムアミドを少なくとも重合成分として有する重合物中の全ホルミル基の 2 0 ~ 1 0 0 % が加水分解されている重合物

(B) 二酸化チタン及び／又は炭酸カルシウム

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 6 1
受付番号	5 0 3 0 2 0 3 5 8 9 9
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2 1 4 3
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月10日
【特許出願人】	
【識別番号】	000109635
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋本町 3 丁目 3 番 6 号
【氏名又は名称】	星光 P M C 株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	595123069
【住所又は居所】	ドイツ連邦共和国 デー ー 6 7 0 5 6 ルートビ ヒシャフェン（番地なし）
【氏名又は名称】	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
【代理人】	申請人
【識別番号】	100087594
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 7 丁目 1 8 番 5 号 中央第 7 西新宿ビル 4 0 1 号室 福村国際特許事務所
【氏名又は名称】	福村 直樹

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 9 6 3 5]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 2 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都中央区日本橋本町 3 丁目 3 番 6 号
星光 P M C 株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 1 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 5 1 2 3 0 6 9]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

ドイツ連邦共和国 デー - 6 7 0 5 6 ルートビヒシャフエン
(番地なし)

氏 名

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト